

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP359100170A

PUB-NO: JP359100170A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59100170 A

TITLE: FILM-FORMING MATERIAL COMPOSITION

PUBN-DATE: June 9, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIMIZU, CHIYUKI

NAKANO, EIKI

OKANDA, YUJI

INT-CL\_(IPC): C09D003/82; C09D005/00 ; C08L083/08

US-CL-CURRENT: 524/588

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a film-forming material compsn. which gives a colored film having excellent dust-proofness, etc., by mixing an organosilicon compd. having organoaminoxy groups, a polyorganosiloxane, a color pigment, a solvent and fumed silica.

CONSTITUTION: 100pts.wt. organosilicon compd. (A) having organoaminoxy groups, 10&sim;100pts.wt. mixture (B) consisting of a polyorganosiloxane composed of SiO<SB>2</SB> units and units of the formula (wherein R<SP>1</SP> is a hydrocarbon group) and a silanol group-terminated polydiorganosiloxane, 5&sim;500pts.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A and B) color pigment (C), 20&sim;500pts. wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B and C) solvent mixture (D) consisting of a volatile organosilicon compd. and a hydrocarbon solvent, and at least one pt.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B, C and D) fumed silica (E) having the surface treated with an organosilicon compd., are mixed together to obtain the desired film-forming material compsn.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## FILM-FORMING MATERIAL COMPOSITION

Patent Number: JP59100170  
Publication date: 1984-06-09  
Inventor(s): SHIMIZU CHIYUKI; others: 02  
Applicant(s): TOUSHIBA SILICONE KK  
Requested Patent: JP59100170  
Application Number: JP19820208418 19821130  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D3/82 ; C09D5/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1024423B, JP1539853C

### Abstract

PURPOSE: To provide a film-forming material compsn. which gives a colored film having excellent dust-proofness, etc., by mixing an organosilicon compd. having organoaminoxy groups, a polyorganosiloxane, a color pigment, a solvent and fumed silica.  
CONSTITUTION: 100pts.wt. organosilicon compd. (A) having organoaminoxy groups, 10-100pts.wt. mixture (B) consisting of a polyorganosiloxane composed of SiO<sub>2</sub> units and units of the formula (wherein R<1> is a hydrocarbon group) and a silanol group-terminated polydiorganosiloxane, 5-500pts.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A and B) color pigment (C), 20-500pts. wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B and C) solvent mixture (D) consisting of a volatile organosilicon compd. and a hydrocarbon solvent, and at least one pt.wt. (per 100pts.wt. of the combined quantity of components A, B, C and D) fumed silica (E) having the surface treated with an organosilicon compd., are mixed together to obtain the desired film-forming material compsn.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—100170

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 3/82  
5/00  
// C 08 L 83/08

識別記号  
厅内整理番号  
6516-4 J  
6516--4 J  
7016-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月9日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ⑭ 塗膜形成材組成物

⑮ 特 願 昭57—208418  
⑯ 出 願 昭57(1982)11月30日  
⑰ 発明者 清水千之  
太田市宝町126—1  
⑱ 発明者 仲野栄樹

太田市西新町46—7  
⑲ 発明者 大神田裕司  
太田市牛沢887—35  
⑳ 出願人 東芝シリコーン株式会社  
東京都港区六本木6丁目2番31  
号  
㉑ 代理人 弁理士 津国肇

## 明細書

## 1 発明の名称

塗膜形成材組成物

## 2 特許請求の範囲

(1) (A)分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を有する有機ケイ素化合物 100重量部；

(B) a) SiO<sub>2</sub>単位と次式；



(式中、R<sup>1</sup>は同一又は異なる1価の置換もしくは非置換炭化水素基を表わす)

で示される単位とから成り、R<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>単位がSiO<sub>2</sub>単位1モルに対し0.4～1.0モル存在し、ケイ素原子1個あたりに0.0004～1個の水添基が結合したポリオルガノシロキサン100重量部と

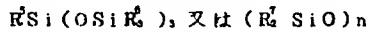
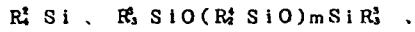
b) 25°Cにおける粘度が30～2000,000 cStのシラノール基末端ポリジオルガノシロキサン1.0～1.000重量部との混合物又はこれらの縮合反応生成物 1.0～1.000重量

部(A)100重量部に対して)；

(C)(A)と(B)の合計量100重量部に対して5

～500重量部の着色顔料；

(D) 1) 次式：



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>2</sup>は、各々、同一でも異なつてもよく、水添原子又はアルキル基を表わし；mは0又は正の整数、nは3以上の大数を表わす)

で示され、常圧下の沸点が70～250°Cの範囲である揮発性有機ケイ素化合物と

□炭化水素系溶媒

とから成り、1)と□の合計液が(A)～(C)の合計量100重量部に対して20～500重量部であり、1)の量が(A)、1)及び□の合計量の5重量%以上である混合溶液；並びに

□(A)～□の合計量100重量部に対して0.1重量部以上であり、かつ(A)と(B)との合計量

- 100重合部に対して30重合部以下であつて、有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ、  
から成ることを特徴とする塗膜形成材組成物。  
(2) (A)の化合物が分子中に平均2.5個を超える  
数のオルガノアミノキシ基を有する有機ケイ  
素化合物である特許請求の範囲第1項記載の  
塗膜形成材組成物。  
(3) (A)のオルガノアミノキシ基に結合せる有機  
基がエチル基である特許請求の範囲第1項記  
載の塗膜形成材組成物。  
(4) R'がメチル基である特許請求の範囲第1項  
記載の塗膜形成材組成物。  
(5) (B)b)の化合物の25℃における粘度が1000  
～200,000cStである特許請求の範囲第  
1項記載の塗膜形成材組成物。  
(6) (B)d)の化合物のケイ素原子に結合せる有機  
基がメチル基である特許請求の範囲第1項記  
載の塗膜形成材組成物。  
(7) (D)i)の化合物のR'～R''がすべてメチル基で

ある特許請求の範囲第1項記載の塗膜形成材  
組成物。

- (8) (D)i)の揮発性有機ケイ素化合物がオクタメ  
チルシクロテトラシロキサンである特許請求  
の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。  
(9) 炭化水素系溶媒がトルエンおよびキシレン  
から選ばれる芳香族炭化水素である特許請求  
の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。  
i) 四の煙霧質シリカがヘキサメチルジシラザ  
ンで表面処理された煙霧質シリカである特許  
請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。  
ii) 四の煙霧質シリカがオクタメチルシクロテ  
トラシロキサンで表面処理された煙霧質シリ  
カである特許請求の範囲第1項記載の塗膜形  
成材組成物。  
iii) 四の煙霧質シリカがポリジメチルシロキサ  
ンで表面処理された煙霧質シリカである特許  
請求の範囲第1項記載の塗膜形成材組成物。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、塗膜形成材組成物に関し、更に詳し

くは、シリコーン弹性体表面に、防塵性にすぐれた着色皮膜を形成し得る塗膜形成材組成物に関する。

室温で硬化してゴム状弹性体となるポリオルガノシロキサン組成物としては、各種のものが知られている。

たとえば、両末端がシラノール基で閉鎖されたポリジオルガノシロキサンや、ケイ素原子に結合せるアセトキシ基、アルコキシ基、ジアルキルケトキシム基、ジアルキルアミノ基、ジアルキルアミノキシ基、N-メチルアミド基などの加水分解し得る基をもつ有機ケイ素化合物を架橋剤として用いたポリオルガノシロキサン組成物は、広く建築業、自動車、液気機器その他の工業に用いられている。

建築業界においては、この組成物はシリコーンシーリング材と総称され、コンクリートやアルミ板などの建物部材の隙間の防水シール、サッシへのガラスの固定、ガラス同士の接着などに多用されている。シリコーンシーリング材は、特に耐

候性、耐久性、耐熱性及び耐寒性にすぐれ、温度による物性の変化が少なく、オゾンや紫外線により劣化せず、また施工時の作業性も良いことから、高層建築その他に、需要がますます拡大している。また、馬根や壁面にこの種の架橋機構のポリオルガノシロキサンを塗布し、防水性と耐候性にすぐれたシリコーン弹性体層を形成することにより、コーティング材として用いるとともに近年始められている。

これら塗装用のコーティング材にあつては、前述の諸特性の他に、塗造物のデザインに合わせて任意の色調に着色することが可能でなければならず、また長期にわたって変色や汚損発生のないことが要求されている。

しかしながら、一般的にはシリコーン弹性体は前述のようなすぐれた諸特性を持つ反面、主成分であるポリジオルガノシロキサンが透湿性であるために埃を吸いやすく、また架橋にあづからないポリシロキサンが弹性体の内部より表面に露出して埃を覆いこれを撥水性にするため、埃が用

満足する結果が得られなかつた。

本発明は、上記した欠点のない塗膜形成材組成物の提供を目的とする。本発明者らは、上記した顔料の分離を防止し、色むらのない均一な塗膜を形成する方法を試験検討した結果、オルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物、 $\text{SiO}_2$ 単位と $\text{R}_3^1\text{SiO}_2$ 単位とから成るポリオルガノシロキサンとシラノール基末端ポリジオルガノシロキサンとの混合物または結合反応生成物、揮発性有機ケイ素化合物と炭化水素系溶媒との混合溶液、および着色顔料とから成る塗膜形成材に、さらに有機ケイ素化合物で表面処理された珪藻質シリカとを加えることにより目的が達成され得ることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

すなわち、本発明の塗膜形成材組成物は、

(A)分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を有する有機ケイ素化合物100重量部；

(B) a)  $\text{SiO}_2$ 単位と次式：



(式中、 $\text{R}^1$ は同一又は異なる1価の置換もしく

水によって洗い落とされず、著しく汚損が進行するという欠点を有している。また、物理的性質や作業性を付与することを目的として、各種無機粉体を充填材として用いている関係から、必ずしも任意の色調に着色することが可能ではなかつた。

このような汚損を防止することを目的として、先に本発明者らは、オルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物および $\text{SiO}_2$ 単位と $\text{R}_3^1\text{SiO}_2$ 単位とから成るベンゼン可溶性ポリオルガノシロキサンとシラノール基末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとの混合物または結合反応生成物とを、揮発性有機ケイ素化合物と炭化水素系溶媒に溶解せしめて塗膜形成材を得、これをシリコーン弹性体に適用することによつて、その表面に防塵性にすぐれた透明塗膜を形成し得ることを見出した（特開昭57-162763号）。本発明者らはさらに、塗膜を着色することを目的として、このものに着色顔料を分散させることを試みた。しかしながら顔料を加えた塗膜形成材は塗布時の顔料分離が著るしいため均一な塗膜が形成され得ず、

（非置換炭化水素基を表わす）

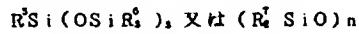
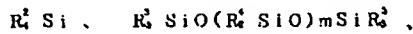
で示される単位とから成り、 $\text{R}_3^1\text{SiO}_2$ 単位が $\text{SiO}_2$ 単位1モルに対し0.4～1.0モル存在し、ケイ素原子1個あたりに0.0004～1個の水酸基が結合したポリオルガノシロキサン100重量部と

b) 25℃における粘度が3.0～2.000,000

cStのシラノール基末端ポリジオルガノシロキサン1.0～1.000重量部との混合物又はこれらの結合反応生成物1.0～1.000重量部(A)100重量部に対して)；

(C)(A)と(B)の合計量100重量部に対して5～500重量部の着色顔料；

(D) i) 次式：



(式中、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^3$ は、各々、同一でも異なつてもよく、水素原子又はアルキル基を表わし； $m$ は0又は正の整数、 $n$ は3以上の整数を表わす)

で示され、常圧下の沸点が70～250℃の範囲である揮発性有機ケイ素化合物と

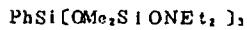
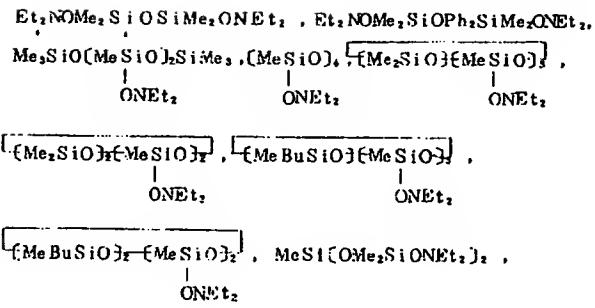
ii) 炭化水素系溶媒

とから成り、i)とii)の合計量が(A)～(C)の合計量100重量部に対して20～500重量部であり、i)の量が(A)、i)及びii)の合計量の5重量%以上である混合溶液；並びに

iii) (A)～(C)の合計量100重量部に対して0.1重量部以上であり、かつ(A)とii)との合計量100重量部に対して3.0重量部以下であつて、有機ケイ素化合物で表面処理された珪藻質シリカからなることを特徴とする。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

(A)のアミノキシ基含有有機ケイ素化合物には、シラン誘導体及び鎖状、環状ないし枝状のシロキサン誘導体が含まれる。ケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基などが例示される。また、1分子中に平均2個を超える数のオルガノ



アミノキシ基を有することが必要であり、塗布後短時間のうちに皮膜が形成され、より汚染防止性にすぐれた皮膜が得られることから平均2.5個以上有していることが好ましい。オルガノアミノキシ基に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシリル基のような1価の炭化水素基；ブチレン基、ベンゼン基のような2価の炭化水素基が例示される。このうち、原料の入手のしやすさ、合成の容易さ、反応性、および放出するオルガノヒドロキシリル基の揮散のしやすさから、エチル基であることが好ましい。このようなオルガノアミノキシ基含有有機ケイ素化合物の例として、次のものが挙げられる。なお、以下簡略化のために、各有機ケイ素化合物に関して次の略号を用いる。

(略号)

Me: メチル基, Et: エチル基, Bu: ブチル基,  
Vi: ビニル基, Ph: フェニル基  
 $\text{Si}(\text{ONET}_2)_2, \text{MeSi}(\text{ONET}_2)_2, \text{PhSi}(\text{ONMe}_2)_2,$   
 $\text{PhSi}(\text{ONET}_2)_2, \text{MeSi}[\text{ON}(\text{CH}_2)_2]_2, \text{Et}_2\text{NOMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{ONET}_2,$

炭原子、ニトリル基などで置換されたものが例示される。このうち、容易に合成されることと、耐候性に富むこと、およびb)との反応性から、R中の90モル%以上がメチル基であることが好ましく、R'のすべてがメチル基であることが更に好ましい。R<sub>2</sub>'SiO<sub>2</sub>単位の量は、SiO<sub>2</sub>単位1モルに対して0.4～1.0モルの間で、R<sub>2</sub>'SiO<sub>2</sub>単位が少ないペニセン可溶性の低分子量のものを安定に得にくく、合成中または保存中にゲル化して不溶不融性の高分子体になりやすい。またR<sub>2</sub>'SiO<sub>2</sub>単位が多いとb)のシラノール末端ポリジオルガノシロキサンと結合する際に反応性が低くなり、十分な防汚効果や強調性に富んだ皮膜形成の可能な組成物を得にくくなる。

またa)のポリオルガノシロキサンはケイ素原子1個あたり0.0004～1個のケイ素原子に結合する水酸基を有することが必要である。

このようないわゆるオルガノシロキサンは、エチルシリケート、プロピルシリケートのようなアルキルシリケートやその部分結合物、四塩化ケイ素、

(図a)のポリオルガノシロキサンは、SiO<sub>2</sub>単位とR<sub>2</sub>'SiO<sub>2</sub>単位(R'は前述と同様の意味を有する)から構成され、比較的分子量の低いものである。通常ペニセン可溶性ポリオルガノシロキサンが用いられる。R'としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシリル基、オクチル基、デシル基などのアルキル基；ビニル基などのアルケニル基；β-エチルフェニル基などのアラルキル基；フェニル基などのアリール基；およびこれらの水素原子の一部が塩素原子、フッ

および水ガラスから選ばれた4官能性ケイ素含有化合物を、溶媒の存在下にトリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシランのようなトリオルガノクロロシランと共に加水分解を行ない、常用の手段により副生物を除去することによって得られる。この際に用いる溶媒としては、通常、ペニセン、トルエン、キシレン、ガソリン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素が用いられる。

(図b)のシラノール末端ポリジオルガノシロキサンとしては、矢張り鎖状のシロキサン骨格をもち、2.5モルにおいて3.0～2.000.000 cSt、好ましくは1.000～2.000.000 cStの粘度を有するものが用いられる。粘度が3.0 cSt未満の場合には、得られる皮膜が強調性や柔軟性に乏しいものとなり、2.000.000 cStを超えると、組成物の粘度が上昇して作業性を阻害する。ケイ素原子に結合せる有機基は、a)のRと同様のものが例示され、組成物の粘度と必要な物理的性質のかね合い、a)のポリオルガノシロキサンと速やかに

結合反応を起こすこと、中間体が工芸的に容易に得られること、および塗装物の目地のシーリング材や表面のコーティング材に防塗性の皮膜を形成する際、加熱しにくい場所において、常温で速やかに硬化し、かつ耐紫外線性を兼ね備えていることから、そのすべてがメチル基であることが好ましい。しかし、用途や要求される性質によつては、20モル%までの範囲内でフェニル基を、10モル%までの範囲内でビニル基を導入してもよい。

a)のポリオルガノシロキサンとb)のシラノール末端ポリジオルガノシロキサンとは単なる混合物の状態で使用してもよく、またあらかじめ共結合させて使用してもよい。共結合させる場合は、両者を混合して好ましくはカセイカリ、カセイソーダまたは有機過酸化物の存在下に加熱することによって行われる。b)のポリオルガノシロキサンは通常、固型分30～60重量%の炭化水素溶液として得られるが、さらに必要に応じて溶剤を追加し、ついでb)のシラノール末端ポリジオルガノシロキサンを加え、この混合系を加熱することによ

つても得られる。用いられる溶剤は炭化水素系溶剤が適しており、特にトルエンまたはキシレンが好ましい。加熱温度は80～150℃の間が好適であり、特に、加えられた溶剤の還流温度を利用することが、温度制御上で有利である。この結合反応は完結に至るまで続行してもよく、また部分縮合の状態で停止させてもよい。

a)成分とb)成分との配合比は、a)100重量部に対し、b)1.0～1.000重量部、好ましくは20～500重量部である。その理由は、b)の量が1,000重量部より多いと必要とされる防塗効果が得られず、10重量部より少ないと皮膜の柔軟性や強靭性が低下するからである。

(A)に対する(B)の量は、(A)100重量部に対して(B)1.0～1,000重量部、好ましくは25～500重量部である。その理由は、(B)の量が1,000重量部より多いと所望の防塗効果が得られず、10重量部より少ないと皮膜の柔軟性や強靭性が低下するからである。

本発明で用いられる(C)の着色顔料は、漆膜に目

的の色調を付与するための成分であり、無機顔料および有機顔料のいずれから選択しても良い。無機顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、チタン黄、クロム緑、ベンガラ、鉛青などがあげられる。また有機顔料としては、パーマネントイエロー、トルイゾンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどがあげられる。これら着色顔料の配合量は、(A)と(B)の合計量100重量部に対して5～500重量部の範囲である。その理由は、(C)の量が5重量部より少ないと漆膜の遮蔽力が不足し、逆に500重量部より多いと顔料の柔軟性や強靭性が低下する他、シリコーン弹性体に対する接着性が低下するからである。

本発明で用いられる(C)の混合溶媒は、(I)の揮発性有機ケイ素化合物と(C)の炭化水素系溶媒から成り、組成物のシリコーン弹性体の表面への離れ性を与える、均一に散布するために必要である。

(I)の揮発性有機ケイ素化合物は、不安定な芯を含まないシランまたはシロキサンであり、適度の揮発性をもつこと、換算すれば沸点が70～250

℃の範囲にあることが必要である。沸点が70℃より低いと漆膜の際に早期に揮散して有効に作用せず、250℃より高いと乾燥性が悪くなり、皮膜の形成が遅くなる。具体的には、トリエチルシラン、ジメチルジエチルシラン、トリメチルアルシランのようなシラン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルベンタシロキサンのようないわゆる球状シロキサン、3-トリメチルシロキシ-1,1,1,3,7,7,7-ヘプタメチルトリシロキサンのような分枝状シロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロベンタシロキサン、1-エチル-3,3,5,5,7,7-ヘキサメチルシクロテトラシロキサンのような環状シロキサンが例示される。このうち、合成の容易なことから、メチル系シロキサンが好ましく、適度の揮発性とのかね合いからは、オクタメチルシクロテトラシロキサンが更に好ましい。

(I)の量は(A)と(I)と(C)の合計量に対して5重量%

以上、好ましくは10重量部以上である。④の量が5重量部より少ないとシリコーン弹性体表面に對して良好な潤滑性が得られず、はじきや塗りむらを生じて均一な塗膜が形成されない。

④の炭化水素系溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ガソリンなどが例示される。これらのうち、適度の揮発性、④の結合反応生成物との溶解性、および吸収やすいから、トルエンまたはキシレンが好ましい。

④の量は、④～⑤の合計量100重量部に対し、20～500重量部の範囲である。④の量が20重量部より少ないと、塗膜形成材が高粘度となつて作業効率が低下する他、形成される塗膜が厚いためその下層のシリコーン弹性体の特性が満足に發揮されない。逆に500重量部より多いと、1回の塗布で形成される膜厚が薄く、十分な遮蔽力と防腐効果が得られないため何度も塗り重ねる必要が生じ、作業効率が低下する。

本発明で使用される④の顔料質シリカは、④成

分と併用することによって顕著なチクソトロピック性を發揮し、それによつて塗布時の顔料分離やダレの発生を防止して、色むらのない均一な塗膜形成を可能ならしめる成分である。

④の顔料質シリカとしては、ヘキサメチルシラザン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理された顔料質シリカが例示される。非表面処理の顔料質シリカや、有機ケイ素化合物以外の物質で表面処理されたものは、目的とする効果が充分発揮されない他、塗膜に隙が発現されず、また防腐効果を低下させるため不適当である。④の量は、④～⑤の合計量100重量部に対し0.1重量部以上であり、かつ④と⑤の合計量100重量部に対し30重量部以下である。④の量がこれより少ないとチクソトロピック性の発現が不完全となるため、顔料分離やダレ発生の防止効果が発揮されず、逆にこれより多いと形成される塗膜の柔軟性や強靱性が損なわれる。

本発明の塗膜形成材は、通常④および⑤に⑥お

よび⑦を分散させた成分と、④成分との2成分に分けて保存され、使用前に両者が混合されて使用に供される。④および⑤に⑥および⑦を分散せしむる際しては、三本ロール、ボールミル、サンドミル、アライターなどの装置を使用することが有利である。また塗布作業は、刷毛塗り、ロールコート、スプレーなど任意の方法で行なわれる。

本発明の塗膜形成材組成物によれば、顔料分離防止剤としての有機ケイ素化合物処理顔料質シリカと着色顔料の他には充填材を含有しないため、鮮明な発色が可能となる。また、塗布時の顔料分離がなく、低粘度でかつチクソトロピック性を有しシリコーン弹性体に対する潤滑性が良好であることから、色むらのない均一な塗膜をシリコーン弹性体表面に形成することが出来、しかも塗布作業性が良好である。更に、形成された塗膜は防腐性にすぐれ、耐候性に富んでいるため、長期にわたつて初期の色調と美観を保持することが出来る。したがつて本発明による塗膜形成材用組成物は、塗造物外壁面に使用されるシリコーン弹性コ

ーティング材の、着色と防腐効果とを合わせ持つた塗膜形成材として特に好適である。

以下、調製例および実施例により本発明を説明する。実施例中、部はすべて重量部を示す。なお、以下簡略化のために次の略号を用いる。

#### (略号)

M :  $\text{Me}_3\text{SiO}_4$  単位 (1官能性メチルシロキシ単位)

D :  $\text{Me}_2\text{SiO}$  単位 (2官能性メチルシロキシ単位)

Q :  $\text{SiO}_2$  単位 (4官能性メチルシロキシ単位)

また、ベンゼン可溶性ポリオルガノシロキサンを以下の略号で表わす。

S-1 Q単位とM単位から成り、Q単位1モルに対するM単位の割合が0.65モルであつて、水酸基がケイ素原子に結合している樹脂状共重合体の50%トルエン溶液。

S-2 Q単位とM単位から成り、Q単位1モルに対するM単位の割合が0.53モルであつて、水酸基がケイ素原子に結合している樹脂状共重合体の50%トルエン溶液。

#### 調製例 1 (④の調製)

200部のS-1と、25℃で100,000cStの粘度を有するシラノール末端ポリジメチルシリカサン100部とを混合し、カセイソーダ0.005部を添加した。トルエンの還流下に、粘度が100,000cStになるまで攪拌加熱した。ついで常法により中和、弾温した後、固型分が50%になるまでトルエンを追加して結合生成物（以下、B-1と記す）を得た。

## 調製例2（Bの調製）

200部のS-2と、25℃で約50,000cStの粘度を有するシラノール末端ポリジメチルシリカサン100部とを、調製例1と同様の方法によつて処理し、固型分50%の結合生成物B-2を得た。

## 調製例3（試験体の調製）

25℃における粘度が20,000cStのシラノール末端封鎖ポリジメチルシリカサン100部、オクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理した煙器質シリカ10部、重質炭酸カルシウム微粉末100部および酸化チタン10部をニードー

で混合してベースコンパウンドを得た。これにジアチルスズクラウレート0.25部、およびメチルトリス（ブタノンオキシム）シラン4部を順次添加し、通気を遮断した状態下で混合した。これにケロシン100部を加えて溶解せしめ、得られた混合物を200mm×200mm、2mm厚の軟鋼板上に塗料刷毛を用いて塗布し、試験体（以下、T-1と記す）を得た。常温で7日間養生した後、シリコーン弹性体の膜厚を測定したところ、約0.5mm厚である。

## 調製例4（試験体の調製）

25℃における粘度が5,000cStのシラノール末端ポリジメチルシリカサン100部に、重質炭酸カルシウム微粉末65部および酸化チタン10部をニードーで混合してベースコンパウンドを得た。これに9.3重量%の $\left[\text{Me}_2\text{SiO}\right]_2\left[\text{MeSiO}\right]_2$ と  
ONEt<sub>2</sub>

7重量%の $\left[\text{Me}_2\text{SiO}\right]_2\left[\text{MeSiO}\right]_2$ から成る架橋剤混合物3.0部を混合した。さらに、ケロシン100

部を加えて液状とし、これを300mm×300mm厚さ5mmのスレート板に塗料刷毛を用いて塗布して試験体（T-2）を得た。

## 調製例5（Eの調製）

ケロシン100部に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理した煙器質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-1と記す。

## 調製例6（Eの調製）

ケロシン100部に、オクタメチルシクロテトラシロキサンで表面処理した煙器質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-2と記す。

## 調製例7（Eの調製）

ケロシン100部に、ポリジメチルシリカサンで表面処理した煙器質シリカ20部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-3と記す。

## 調製例8（Eの調製）

ケロシン100部に、非処理の煙器質シリカ20

部を加え、サンドミルを用いて均一に分散させた。以下これをE-4と記す。

## 実施例1

B-1 100部に、ルチル型酸化チタン50部、チタン黄5部およびカーボンブラック0.01部を加え、ポールミルを用いて均一に分散させた。ついでこれに、調製例5のE-1、調製例6のE-2、また調製例7のE-3は調製例8のE-4と、第1表に示す極低性有機ケイ素化合物と、炭化水素系溶剤とアミノキシ基含有シリカサンとを加えて試料11～17を得た。

これら試料を調合から15分後、B型回転粘度計にて粘度を測定した。しかし袋、ドクターブレードを用いて、軟鋼板上に0.1、0.2および0.3mm厚塗布し、直ちに板を垂直に保持しダレの有無を検査した。次いで試料11～17を、調製例3で作成した試験体（T-1）のシリコーン弹性体表面に塗布してシリコーン弹性体に対する濡れ性、顔料分離および鉛の有無を確認した。その後屋外に曝露し、汚損の損度を観察した。それらの結果

を第1表に併記した。

なお、試料17は珪藻質シリカを含有しない比較例、試料14は珪藻質シリカが有機ケイ素化合物で処理されていない比較例、試料16は揮発性シロキサンを添加しない比較例であり、塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として曝露した。また屋外曝露後の汚損の程度は、試料表面の明度をマンセル表記法に従がつた明度値で表わした。なお、表中の組成を示す数値は重量部を表わす(第2~4表において同じ)。

第 1 表

試 料 番 号	1 1	1 2	1 3	1 4 ( 比較例 )	1 5	1 6 ( 比較例 )	1 7 ( 比較例 )	塗布せず ( 比較例 )
E - 1	1 2.5	—	—	—	—	—	—	—
E - 2	—	1 2.5	—	—	1 2.5	1 2.5	—	—
E - 3	—	—	1 2.5	—	—	—	—	—
E - 4	—	—	—	1 2.5	—	—	—	—
MDM	—	—	—	—	1 0.0	—	—	—
D <sub>4</sub>	1 0.0	1 0.0	1 0.0	.8 0	—	—	7 5	—
キシレン	—	—	—	—	—	8 0	—	—
[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>n</sub> [Me <sub>2</sub> SiO] <sub>n</sub> ONET <sub>2</sub>	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5	—
試 料 粘 度 cP	2 2.7	2 7.5	2 3.2	2 5.5	2 4.4	2 6.0	2 3.7	—
ダレ の 有 無	0.1 mm	無	無	無	有	無	無	有
	0.2 mm	無	無	無	有	無	無	有
	0.3 mm	無	無	無	有	無	無	有
溢 れ 性	良好	良好	良好	良好	良好	溢りむら 発生	良好	—
顎 料 分 離 の 有 無	無	無	無	有	無	無	大	—
発 の 有 無	有	有	有	無	有	有	有	—
状 況 (明 度 値)	屋外曝露前	9.0	9.0	9.0	8.5*1)	9.0	*2)	8.5*1)
	屋外曝露6カ月	8.5	8.5	8.5	7.0	8.5	*2)	8.0
	12カ月	8.5	8.5	8.5	5.5	8.5	*2)	6.0
								4.0

注 \* 1) 試料分離のため色むら有り

注 \* 2) 漏りむらが著しく外観不良

B-2: 100部に、ルチル型酸化チタン50部、  
ペーマネントイエロー3部、ベンガラ0.1部、カ  
ーオンプラック0.01部を加え、ポールミルを用  
いて均一に分散させた。これを用いて実施例1と  
同様に試験を行なつた。それらの結果を第2表に  
併記した。

なお塗膜形成材を塗布するための試験体は、調  
製例4で作成した試験体T-2を使用した。また、  
試料23は無機質シリカが有機ケイ素化合物で表面  
処理されていない比較例、試料28は揮発性有  
機ケイ素化合物を含有していない比較例、試料26  
および27はアミノキシ基以外の加水分解性基を  
有する有機ケイ素化合物を使用した比較例であり、  
塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として曝  
露した。

第 2 表

試 料 番 号	21	22	23 (比較例)	24	25	26 (比較例)	27 (比較例)	28 (比較例)	塗 布 案 (比較例)
E - 1	12.5部	—	—	—	—	—	—	—	—
E - 2	—	12.5	—	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	—
E - 4	—	—	12.5	—	—	—	—	—	—
MM	—	—	—	100	—	—	—	—	—
MD <sub>2</sub> M	—	—	—	—	100	—	—	—	—
D <sub>4</sub>	100	100	80	—	—	60	60	—	—
$\left(\text{MeBuSiO}\right)_x\left(\text{MeSiO}_3\right)_y$ ONE <sub>z</sub>	20	20	20	20	20	—	—	20	—
MeSi(ON=C Et), MeSi(OMe),	—	—	—	—	—	20	—	—	—
キ レン	—	—	—	—	—	—	—	80	—
試 料 粘 度 cP	243	192	374	273	235	385	345	278	—
ダ レ の 有 無	0.1 mm	無	有	無	無	有	有	無	—
	0.2 mm	無	無	有	無	有	有	無	—
	0.3 mm	無	無	有	無	有	有	無	—
濡 れ 性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	塗りむら 現 象 生 ず	—
顔料分離の有無	無	無	有	無	無	有	有	無	—
色の有無	有	有	無	有	有	無	無	有	—
汚 損 状 況	屋外曝露前	9.0	9.0	8.5*3)	9.0	9.0	8.5*3)	8.5*3)	*4)
	屋外曝露6ヶ月	8.5	8.5	7.0	8.5	8.5	6.5	6.5	*4)
	屋外曝露12ヶ月	8.5	8.5	5.5	8.5	8.5	5.5	5.0	*4)
									3.5

注 \* 3) 顔料分離のため色むら有り

注 \* 4) 塗りむらが著しく外観不良

## 実施例 3

25℃における粘度が1,000 cStのシラノール末端ポリジメチルシリカサン100部に、ルチル型成化チタン100部、チタン黄10部、ベンガラ0.05部、カーボンブラック0.025部、群青0.5部を加え、三本ロールにて均質化してカラーマスターべッヂを得た。このカラーマスターべッヂ50部にS-1を50部および第3表に示す原材料を加えて試料31~40を得た。これら試料を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を第3表に併記した。

なお、塗膜形成材を塗布するための試験体は、調製例3で作成した試験体T-1を使用した。また試料38は煙露質シリカが有機ケイ素化合物で表面処理されていない比較例、試料40は煙露質シリカを含有しない比較例、試料39は揮発性ケイ素化合物を含有しない比較例であり、塗膜形成材を塗布しない試験体も比較例として曝露した。

第 3 表

試 料 暈 号	31	32	33	34	35	36	37	38 (比較例)	39 (比較例)	40 (比較例)	塗布せず (比較例)
E-2	6	125	20	125	15	125	12.5	—	125	—	—
E-4	—	—	—	—	—	—	—	12.5	—	—	—
D <sub>4</sub>	80	100	150	75	120	100	100	80	—	75	—
キシレン	—	—	—	25	—	—	—	—	80	—	—
*5)	25	25	25	—	20	125	50	20	20	20	—
試料粘度 cP	125	140	98	173	105	170	101	198	145	160	—
グレーレ 有の無 の無	0.2 ms	無	無	無	無	無	無	有	無	有	—
0.3 ms	無	無	無	無	無	無	無	有	無	有	—
滑 れ 性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	塗りむら 発生	良好	—
顔料分離の有無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	大	—
顔の有無	有	有	有	有	有	有	有	無	有	有	—
汚損 明度 状況	屋外曝露前	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5 <sup>*)</sup>	*7)	8.5 <sup>*)</sup>	9.5
	屋外曝露6ヶ月	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	7.0	*7)	7.5	4.0
	屋外・12ヶ月	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	5.5	*7)	6.0	4.0

注 \*5)  $\left[\text{Me}_2\text{SiO}\right]_x - \left[\text{MeSiO}\right]_y$  60重量%、 $\left[\text{Me}_2\text{SiO}\right] - \left[\text{MeSiO}\right]$  40重量%の混合物  
ONEt<sub>2</sub> ONEt<sub>2</sub>

注 \*6) 顔料分離のため色むら有り

注 \*7) 塗りむらが若しく外観不良

## 実施例4

25℃における粘度が20,000 cStのシラノール末環ポリジメチルシロキサン100部に、ルチル型酸化チタン100部、チタン黄6部、ベンガラ0.15部、カーボンブラック0.1重量部を加え、三本ロールにて均質化してカラーマスターべッヂを得た。このカラーマスターべッヂ50部にS-1を50部および第4表に示す原材料を加えて試料41～44を得た。これら試料を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を第4表に併記した。

なお、塗膜形成材を塗布するための試験体は、実施例4で作成した試験体T-2を使用した。

試 料 番 号	4 1	4 2	4 3	4 4	
E - 1	12.5	—	12.5	—	
E - 2	—	12.5	—	12.5	
MM	100	100	—	—	
D <sub>4</sub>	—	—	100	100	
$(Me_2SiO)_n(MeSiO)_m$ ONEt <sub>2</sub>	25	25	25	25	
試 料 粘 度 cP	143	132	164	155	
グレード 有りの無 0.2 mm	無	無	無	無	
0.3 mm	無	無	無	無	
溜 れ 性	良好	良好	良好	良好	
顔 料 分 隔 の 有 無	無	無	無	無	
鉛 の 有 無	有	有	有	有	
劣 损 度 (明 状 況 況 度 値)	屋外曝露前	7.5	7.5	7.5	7.5
屋外曝露 6カ月	7.5	7.5	7.5	7.5	
12カ月	7.5	7.5	7.5	7.5	